

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-269095

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/058  
H01G 9/016  
// H01M 4/02

(21)Application number : 11-076359

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 19.03.1999

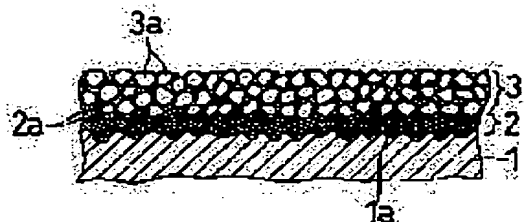
(72)Inventor : SUGIE JUNJI

## (54) ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To effectively reduce the internal resistance of a capacitor by reducing contact resistance at the boundary between a current collector and an active material.

**SOLUTION:** This electrode includes a current collector 1, having irregularities 1a on its surface, a carbon black layer 2 formed on the surface of the collector 1 having the irregularities 1a and containing carbon black particles 2a which have a particle size smaller than the widths of the irregularities, and an active material layer 3 formed on the carbon black layer 2 and containing at least activated charcoal particles 3a. By having the carbon black particles 2a put into the pits 1a, the gaps, which are formed between the surface of the current collector 1 and the activated charcoal particles 3a of the active material layer 3 are surely embedded so as to increase the contact resistance between them, with the carbon black particles 2a to eliminate the gaps.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-269095  
(P2000-269095A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A 5 H 0 1 4
9/016		H 0 1 M 4/02	B
// H 0 1 M 4/02		H 0 1 G 9/00	3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-76359

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 杉江 順次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

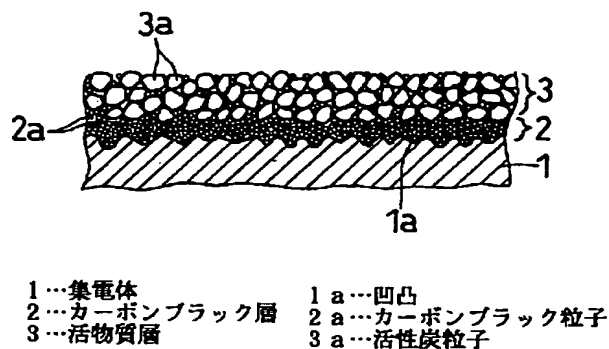
Fターム (参考) 5H014 AA04 CC01 CC04 EE08 HH06

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用電極

(57) 【要約】

【課題】 集電体と活物質層との界面における接触抵抗を低下させることにより、キャパシタの内部抵抗を効果的に低下させる。

【解決手段】 表面に凹凸1aを有する集電体1と、集電体1の凹凸1aのある表面上に形成され、凹凸1aの幅よりも小さな粒径をもつカーボンブラック粒子2aを含むカーボンブラック層2と、カーボンブラック層2上に形成され、少なくとも活性炭粒子3aを含む活物質層3とからなる。凹凸1aの凹部内にカーボンブラック粒子2aを入り込ませることにより、集電体1表面と活物質層3の活性炭粒子3aとの間に存在して両者間での接触抵抗を増大させる原因となる隙間を、カーボンブラック粒子2aで確実に埋めて無くすことができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に凹凸を有する集電体と、  
上記集電体の上記凹凸のある表面上に形成され、該凹凸の幅よりも小さな粒径をもつカーボンブラック粒子を含むカーボンブラック層と、  
上記カーボンブラック層上に形成され、少なくとも活性炭を含む活物質層とからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気二重層キャパシタ用電極に関し、詳しくは内部抵抗の低減によるエネルギー密度の向上に寄与する電気二重層キャパシタ用電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、マイクロコンピュータや IC メモリー等のバックアップ用電源として、静電容量が比較的大きく、充放電サイクル特性や急速充電性にも優れた電気二重層キャパシタが注目されている。電気二重層キャパシタは、電極と電解液との界面で形成される電荷分離層としての電気二重層に電荷を蓄積することを原理とするもので、電解質イオンの液内移動とこの電解質イオンの電極表面に対する吸脱着とを伴って充放電が行われる。

【0003】 かかる電気二重層キャパシタは、一般的に、一対の集電体と、相互に対向する各集電体の対向面にそれぞれ形成された一対の活物質層と、各活物質層間に配設されたセパレータとから基本セルが構成されており、各活物質層及びセパレータには電解液が含ま浸されている。すなわち、電気二重層キャパシタ用電極は、アルミニウム箔等の集電体と、この集電体の表面に形成され、分極性電極として機能する活物質層とからなる。活物質としては、一般的に、数千  $\text{m}^2/\text{g}$  オーダーの高比表面積材料たる活性炭が用いられている。活性炭等の活物質は、メチルセルロースやポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の結着剤を介して、集電体表面に担持されることにより、活物質層を形成する。

【0004】 ここに、集電体表面と活物質層との接触面積の増大により両者間の密着力を高めて、集電体表面からの活物質層の剥離を防止すべく、エッチング処理により集電体表面に  $3\ \mu\text{m}$  程度以下の凹凸を形成することが行われている。一方、電気二重層キャパシタ用電極においては、電極における電気抵抗、すなわち活性炭同士の接触抵抗及び活性炭と集電体との接触抵抗が低くなれば、キャパシタの内部抵抗が低下して活性炭へのイオンの吸着性が向上するので、キャパシタ容量を増大させることができる。このようにキャパシタ容量を増大させることができれば、エネルギー密度を向上させることが可能となり、電気二重層キャパシタの小型・軽量化に有利となる。

【0005】 そこで、電極の導電性を向上させる導電化材、例えばカーボンブラックや黒鉛を活物質層に添加することにより、電極の抵抗を低下させて、キャパシタの内部抵抗を低下させることが行われている (特開平 10-4037 号公報等参照)。例えば、導電化材としての例えば  $0.1\ \mu\text{m}$  程度以下の小さな粒径のカーボンブラック粒子を活性炭とともに結着剤に湿式混練し、これを集電体表面に塗布後、乾燥させて活物質層を形成する。これにより、 $0.1\ \mu\text{m}$  程度以下の小さな粒径のカーボンブラック粒子を、 $3\sim 10\ \mu\text{m}$  程度と比較的大きな粒径の活性炭同士の間に生じる隙間に入り込ませることができ、このため、空間のままでは電荷が移動できない上記隙間において、カーボンブラック粒子が電荷の移動を助けることができる。したがって、活性炭同士の接触抵抗を低下させて、キャパシタの内部抵抗を低下させることが可能となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、導電化材としての黒鉛やカーボンブラックを活物質層に添加する技術によっても、キャパシタの内部抵抗を十分に低下させることが困難であった。この点につき、本発明者が研究した結果、集電体と活物質層との界面における接触抵抗がキャパシタの内部抵抗をかなり支配していること、及びこのことが導電化材の添加によっても内部抵抗の低下を十分に図れない原因となっていることが判明した。

【0007】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、集電体と活物質層との界面における接触抵抗を低下させることにより、キャパシタの内部抵抗を効果的に低下させて、キャパシタ容量の増大、ひいてはエネルギー密度の向上を図ることのできる電気二重層キャパシタ用電極を提供することを解決すべき技術課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、表面に凹凸を有する集電体と、上記集電体の上記凹凸のある表面上に形成され、該凹凸の幅よりも小さな粒径をもつカーボンブラック粒子を含むカーボンブラック層と、上記カーボンブラック層上に形成され、少なくとも活性炭を含む活物質層とからなることを特徴とするものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、集電体表面と活物質層との間にカーボンブラック層を介在させたものであるから、集電体表面と活物質層との界面における接触抵抗をカーボンブラック層により低下させることができ、これによりキャパシタの内部抵抗を効果的に低下させることができる。すなわち、集電体の凹凸のある表面上にまずカーボンブラック層を形成することにより、凹凸の凹部に該凹凸の幅よりも小

小さな粒径をもつカーボンブラック粒子を入り込ませて該凹部をカーボンブラック粒子で埋めることができる。そして、その上に活物質層を形成することにより、集電体表面と活物質層の活性炭との間に存在して両者間での接触抵抗を増大させる原因となる隙間を、カーボンブラック粒子により確実に埋めて無くすことができる。すなわち、集電体表面の凹部内を含めて集電体と活物質層との間にカーボンブラック粒子を確実に存在させることができるので、凹凸により接触面積が増大した集電体表面に対してカーボンブラック粒子を介して活性炭を接触させることが可能となる。したがって、集電体表面と活物質層との界面における接触抵抗を低下させることができ、これによりキャパシタの内部抵抗を効果的に低下させることができる。

【0010】また、後述するように結着剤を介してカーボンブラック粒子を集電体表面に担持させることによりカーボンブラック層を形成した場合は、このカーボンブラック層における結着剤を介して、集電体表面に対して活物質層の活性炭を確実に担持させることができるので、集電体表面に対する活物質層の密着性を向上させることが可能となる。

【0011】上記集電体としては、厚さ5～100 $\mu$ m程度の金属箔（アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔等）を用いることができる。集電体の形状は電気二重層キャパシタの形状に応じて帯状や方形状等とすることができる。この集電体の表面には、集電体表面とこの集電体表面上に形成されるカーボンブラック層との密着力等を高めるべく、エッチング処理等により凹凸が形成されている。この凹凸の大きさは3 $\mu$ m程度以下、詳細には一つの凹部（又は凸部）について、深さ（又は高さ）が平均で0.5～2 $\mu$ m程度、幅が平均で1～5 $\mu$ m程度とすることができる。なお、凹凸は集電体の一面又は両面に形成される。

【0012】集電体の凹凸のある表面上に形成されたカーボンブラック層は、該凹凸の幅よりも小さな粒径をもつカーボンブラック粒子を含んでいる。カーボンブラック粒子の粒径は0.1 $\mu$ m程度以下、詳細には平均粒径で0.02～0.05 $\mu$ m程度とすることができる。また、カーボンブラック層の厚さは5～20 $\mu$ m程度とすることができる。5 $\mu$ mよりも薄いと、安定な膜の形成が困難となり、カーボンブラック層を形成することによる効果を十分に発揮させることができない。一方、20 $\mu$ mよりも厚くしても、カーボンブラック層を形成することによる効果をそれ以上望めず、電気二重層キャパシタの厚肉化やコスト高騰に繋がる。

【0013】このカーボンブラック層は、カーボンブラック粒子に結着剤を10～20wt%程度添加してペースト状にし、これを集電体の表面上に塗布し、その後乾燥して形成することができる。このときのカーボンブラ

ック粒子に対する結着剤の添加量が10wt%よりも少ないと、結着剤の不足により、カーボンブラック層の安定な膜の形成が困難となるとともに、集電体表面に対する活物質層の密着性が低下するおそれがある。一方、カーボンブラック粒子に対する結着剤の添加量が20wt%よりも多いと、カーボンブラック粒子の不足により、集電体表面と活物質層との界面における接触抵抗を低下させるという、カーボンブラック粒子による効果を十分に発揮させることが困難となる。カーボンブラック層を形成するために用いる結着剤としては、例えば水溶性のメチルセルロースやポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0014】上記活物質層は、少なくとも活性炭を含む。活性炭の他に、カーボンブラックや黒鉛等の導電化材を活物質層に適当量含ませることもできる。ただし、カーボンブラック層と活物質層との密着性を向上させる観点からは、活物質層に含ませる導電化材としてカーボンブラックを採用することが好ましい。活性炭の粒径としては、平均粒径で数 $\mu$ m～数十 $\mu$ m程度とすることができる。また、活物質層の厚さは30～100 $\mu$ m程度とすることができる。

【0015】この活物質層は、結着剤に活性炭粒子や、必要に応じて導電化材粒子を添加してペースト状にしたものをカーボンブラック層上に塗布し、その後乾燥して形成することができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明の電気二重層キャパシタ用電極の具体的な実施例について、説明する。

（実施例）図1に模式的に示す本実施例の電気二重層キャパシタ用電極は、集電体1と、集電体1の表面上に形成されたカーボンブラック層2と、カーボンブラック層2上に形成された活物質層3とから構成されている。

【0017】上記集電体1は、厚さが20 $\mu$ m、一辺の長さが50mmの正形状で、金属箔（アルミニウム箔）よりなる。この集電体1の一表面には、エッチング処理により凹凸1aが形成されている。この凹凸1aの大きさは3 $\mu$ m程度以下、詳細には一つの凹部（又は凸部）について、深さ（又は高さ）が平均で1 $\mu$ m程度、幅が平均で3 $\mu$ m程度である。

【0018】上記カーボンブラック層2は、上記凹凸1aの幅よりも小さな粒径をもつカーボンブラック粒子2aと、結着剤としてのメチルセルロース（図示せず）とからなる。このカーボンブラック粒子2aの平均粒径は0.3 $\mu$ mである。また、カーボンブラック層2の厚さは10 $\mu$ mである。上記活物質層3は、活性炭粒子3aと、導電化材としてのカーボンブラック粒子2aと、結合剤としてのメチルセルロース（図示せず）とからなる。活性炭粒子3aの平均粒径は6 $\mu$ mである。また活物質層3の厚さは50 $\mu$ mである。

【0019】この電気二重層キャパシタ用電極は、以下

のようにして製造した。まず、所定形状の集電体 1 を準備し、この集電体 1 の一表面をエッチング処理することにより、集電体 1 の一表面に凹凸 1 a を形成した。そして、カーボンブラック粒子 2 a に対して水溶性のメチルセルロースを 10 wt % 添加してペースト状とし、これを集電体 1 の凹凸 1 a のある表面上に塗布した後、乾燥することにより、集電体 1 の凹凸 1 a のある表面上にカーボンブラック層 2 を形成した。最後に、活性炭粒子 3 a と、この活性炭粒子 3 a に対して 10 wt % の上記カーボンブラック粒子 2 a に対して、上記水溶性のメチルセルロースを 15 wt % 添加してペースト状とし、これをカーボンブラック層 2 上に塗布した後、乾燥することにより、カーボンブラック層 2 上に活物質層 3 を形成して、本実施例の電気二重層キャパシタ用電極を完成した。

【0020】（比較例）カーボンブラック層 2 を形成しないこと以外は、上記実施例と同様にして比較例の電気二重層キャパシタ用電極を製造した。

（キャパシタの内部抵抗の評価）上記実施例及び比較例の電気二重層キャパシタ用電極について、キャパシタの内部抵抗の低減効果をそれぞれ評価した。

【0021】すなわち、集電体 1 の両面にカーボンブラック層 2 をそれぞれ形成するとともに各該カーボンブラック層 2 上に活物質層 3 を形成した実施例に係る電極を正\*

\* 極とし、集電体 1 の片面にカーボンブラック層 2 を形成するとともに該カーボンブラック層 2 上に活物質層 3 を形成した実施例に係る 2 つの電極を負極として、各該負極の間に該正極が配設されるとともにセパレータを介して活物質層 3 同士が相互に対向するように 3 つの電極を重ね合わせ、各該負極の外側を絶縁性の押さえ板で押さえ固定しつつキャパシタ実験セル内に組み込んだ。そして、この実験セル内に電解液を注入して各活物質層 3 及びセパレータに該電解液を含浸させ、実施例に係るキャパシタ実験セルを製造した。なお、セパレータとして厚さ 25  $\mu\text{m}$  の微多孔性ポリプロピレンフィルムを用い、電解液としてプロピレンカーボネートを用いた。また、電解液注入後、実験セル内を脱気して水分を完全に除去しておいた。

【0022】そして、この実施例に係る実験セルについて、一定電流で充放電を繰り返し、その時の電圧の変化により内部抵抗を算出した。その結果を表 1 に示す。なお、上記実施例に係る実験セルの正極及び 2 つの負極において、カーボンブラック層 2 を形成しないこと以外は、上記と同様に比較例に係る実験セルを製造し、同様に内部抵抗を調べた。その結果を表 1 に示す。

【0023】

【表 1】

	カーボンブラック層	キャパシタの内部抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
実施例	有り	5
比較例	無し	10

表 1 から明らかなように、集電体 1 表面と活物質層 3 との間にカーボンブラック層 2 を介在させることにより、キャパシタの内部抵抗を半減させることができた。

【0024】（カーボンブラック添加量とキャパシタ内部抵抗との関係）活物質層 3 におけるカーボンブラック添加量と、キャパシタの内部抵抗との関係を調べた。すなわち、カーボンブラック層 2 を形成していない上記比較例の電気二重層キャパシタ用電極について、活物質層 3 における活性炭粒子 3 a に対するカーボンブラック粒子 2 a の添加量を種々変化させたとき、それに応じてキャパシタの内部抵抗がどのように変化するかを調べた。その結果を表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

カーボンブラック添加量	キャパシタの内部抵抗
0 wt %	50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
5	15
10	10
15	8
20	7

表 2 から明らかなように、活物質層 3 におけるカーボンブラック粒子 2 a の添加量が多くなれば、キャパシタの内部抵抗が低減することがわかる。しかしながら、活性炭粒子 3 a に対するカーボンブラック粒子 2 a の添加量が 10 wt % を超えた場合、カーボンブラック粒子 2 a による内部抵抗の低減効果が小さくなった。これは、集

電体 1 と活物質層 3 との界面における接触抵抗がキャパシタの内部抵抗をかなり支配していることに因るものと考えられる。

【0026】また、カーボンブラック層 2 を形成した上記実施例の電気二重層キャパシタ用電極では、活物質層 3 におけるカーボンブラック粒子 2 a の添加量が 10 wt % であるにもかかわらず、キャパシタの内部抵抗を  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  と大幅に低減させることができたのに対し、カーボンブラック層 2 を形成していない上記比較例の電気二重層キャパシタ用電極では、活物質層 3 におけるカーボンブラック粒子 2 a の添加量を 20 wt % としても、キャパシタの内部抵抗を  $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  までしか低減させることができなかった。この結果からも、集電体 1 と活物質層 3 との界面における接触抵抗がキャパシタの内部抵抗をかなり支配していることがわかる。なお、このような結果となったのは、内部抵抗の低減効果に対して活物質層 3 に過剰に添加されたカーボンブラック粒子 2 a が、集電体 1 の凹凸 1 a の幅よりも大きな粒径の活性炭粒子 3 a 表面に吸着されてしまうことから、カーボンブラック粒子 2 a を凹凸 1 a の凹部に優先的に存在 \*20

\* させることが困難なためと考えられる。

#### 【0027】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、集電体表面と活物質層との間にカーボンブラック層を介在させるという構成の採用により、集電体表面と活物質層との界面における接触抵抗を低下させて、キャパシタの内部抵抗を効果的に低下させることができるので、キャパシタ容量を増大させることが可能となる。したがって、エネルギー密度の向上により、電気二重層キャパシタの小型・軽量化に有利となる。

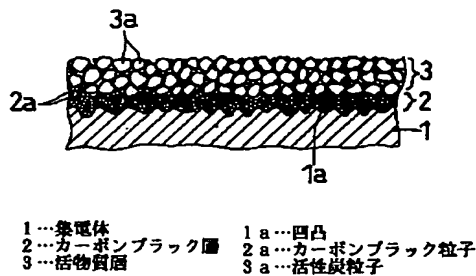
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本実施例の電気二重層キャパシタ用電極の構造を模式的に示す部分断面図である。

#### 【符号の説明】

- |             |                |
|-------------|----------------|
| 1…集電体       | 1 a…凹凸         |
| 2…カーボンブラック層 | 2 a…カーボンブラック粒子 |
| 3…活物質層      | 3 a…活性炭粒子      |

【図 1】



mis Page Blank (uspto)